ミリング処理粉末から作製した鉄鋼材料の メゾスコピック組織

高 木 節 雄* 木 村 勇 次**

1. はじめに

鉄鋼材料に限らずすべての構造材料において、組織の微細化は機械的性質を改善するうえで非常に効果的である。なかでも結晶粒の微細化は、延性や靱性をあまり損なうことなく強度を上昇させることができるため、構造材料の強靱化という観点からは最も有効な方法と考えられる。鉄鋼材料では、加熱あるいは冷却中にオーステナイト(γ)相とフェライト(α)相の間で相変態が起こることが最大の特徴でもあり、普通炭素鋼でもこの変態を数回繰り返すだけで結晶粒を3~4 μm にまで微細化できる⁽¹⁾。また、相変態のない鋼種については、冷延または熱延後の再結晶を利用して結晶粒を微細化することができるが、実用のSUS304 ステンレス鋼を例にとると、再結晶法による細粒化も10~30 μm (ASTM No. 10~8)程度が限度のようである⁽²⁾。加工と相変態を組合せて利用する加工熱処理法⁽³⁾では、粒内での核生成サイトを増加させてさらに結晶粒を微細化することも可能であり、準安定なオーステナイト系ステンレス鋼で加工誘起マルテンサイトの逆変態を利用すれば、平均結晶粒径が1 μm 以下のサブミクロン組織を得ることもできる⁽⁴⁾。しかしながら通常のバルクの鉄鋼材料では、相変態に利用できる化学的自由エネルギーやひずみエネルギーにも限界があるため、これ以上小さな結晶粒を得ることは困難である。

一方、粉末材料を硬質ボールと一緒に金属製のポットに入れて強制的に混合・攪拌するメカニカルミリング処理では、粉末が繰り返して鍛造、破壊、合体の過程を経る⁽⁵⁾ことによ

り、圧延などの慣用の手法では到達しえないような大きな加工ひずみを材料に付与できるのみならず、大きな化学的自由エネルギーの助けを借りて非平衡相を得たり、本来混ざり合わない物質をナノオーダーの細かさで混合させる等、バルクの鉄鋼材料では製造できない新しい材料を得ることも可能となる。本稿では、メゾスコピックな組織制御の観点から、振動型ボールミルや遊星ボールミルなどの高エネルギー型ボールミルを用いたミリング処理の鉄鋼材料への応用例を、著者らの研究結果を中心に紹介する。

2. ミリング処理で付与される加工ひずみ

金属粉末のメカニカルミリング処理では、化学的エネルギーを駆動力とした合金化や非平衡相の形成に多くの関心が寄せられているが、ミリング中に蓄積されるひずみエネルギー(物理的エネルギー)の変化にも留意すべきである。図1は、市販の鉄粉を遊星ボールミルを用いてミリング処理(ボール/粉末の質量比:12)したときのミリング時間と鉄粉の硬さの関係を示す。参考までに、圧延限界の加工率(98%)まで冷間加工した工業用純鉄の硬さ変化も図中に示している。これほどの強加工を施してもバルクの鉄の硬さはせいぜいHV280であるのに対して、ミリング処理では鉄粉の硬さをHV1000 近くまで硬化させることができる。より強力なミリング装置を用いれば鉄粉をさらに硬化させることも可能であり⁽⁶⁾、このような高い硬度はナノオーダーまでの結晶粒の微細化によって達成されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。また、このように超強加工された鉄を焼鈍した場合、ひずみエネルギーを駆動力とし

* 九州大学助教授; 工学部材料工学科(〒812-81 福岡市東区箱崎6-10-1)

** 九州大学助手; 工学部材料工学科

Mesoscopic Structures of Steel Materials Produced by Powder with Milling Treatment; Setsuo Takaki, Yuuji Kimura (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: steel, powder, mechanical milling, mechanical alloying, work hardening, phase transformation, mesoscopic structure

1995年4月20日受理

図1 メカニカルミリング処理に伴う Fe 粉末の硬度変化⁽⁷⁾.

た一次再結晶よりも，粒界エネルギーを駆動力とした結晶粒の成長によって硬度が低下するが，1000 K 以下の温度で固化成形すれば，平均結晶粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の超微細粒のバルク鉄を作製することも可能である⁽⁷⁾.

3. 相変態に及ぼすミリング処理の影響

ミリング処理で付与された機械的エネルギーは，転位の弾性ひずみエネルギーや粒界エネルギーといった物理的エネルギーの形態で金属粉末内部に多量に蓄積される．このエネルギーは，金属の相変態を引き起こす化学的自由エネルギーと比較しても小さくない値であり，鉄鋼材料の相変態にも多大の影響を及ぼす．図2は，室温でフェライト(δ)単相の組織を有し，1473 K 付近の高温でオーステナイト(γ)が析出して($\delta+\gamma$) 2 相となる 2 相ステンレス鋼アトマイズ粉の加熱過程と 1473 K 保持中における γ 相量の変化を示す．本鋼は，1473 K での平衡状態では両相の体積比がほぼ 1:1 となるように設計された合金であり，受入れ粉の変化から分かるように，1473 K に達した段階では 70% 程度存在する γ 相もこの温度で長時間保持する間にしだいに平衡値に移行する挙動を示す(γ 相の過析出現象)．これに対して前処理として 360 ks のミリング処理を施した同鋼粉では， γ 相の過析出現象がより顕著に現れており，1473 K に達した段階では δ 相はほぼ γ 単相に近い状態にまで逆変態している点は注目すべきである．このような γ 相の過析出現象は，“加熱中に合金元素の再分配を伴わない同素変態的なマッシュ逆変態が起こっている”⁽⁸⁾と考えればうまく説明できる．図3に，本鋼における δ 相と γ 相間の化学的自由エネルギー差の温度依存性を示す．本鋼では，750 K から 1250 K の間で γ 相が安定となる温度域が存在するのが特徴的であり，加熱中にこの温度域を通過する際，合金元素の体拡散は起こらないで粒界だけが移

図2 24%Cr-8%Ni 2 相ステンレス鋼粉の加熱過程・1473 K 保持中におけるオーステナイト相量の変化⁽⁸⁾.

図3 Fe-24%Cr-8%Ni 合金におけるフェライト相とオーステナイト相間の化学的自由エネルギー差の温度依存性⁽⁸⁾.

動できる条件が整えばマッシュ逆変態は起こり得るはずである．1000 K 付近の温度は，Cr や Ni などの置換型元素にとって γ 相中での体拡散が起こりにくい温度であるが，粒界の移動は界面での原子の短距離粒界拡散によって進むため，このような低い温度域でも比較的起こりやすい．さらに，粒界の移動する速さは，界面の易動度(温度や溶質元素のドラッグ効果の影響を受ける)と変態の駆動力との積で与えられる⁽⁹⁾ので，ミリング処理で金属に大きな物理的エネルギーを付与すれば，当然粒界の移動速度はより大きくなると期待さ

れる。つまり、図2で示した本鋼の“ γ 相の過析出現象”は、ミリング処理によって γ 相へのマッソ逆変態が促進された結果生じたもので、ミリング処理で金属中に蓄積された大きな物理的エネルギーが、固体のメソスコピックな相変態に影響を及ぼした一例と言えよう。

4. メカニカルアロイングの液相焼結への応用

異種の金属粉末を混合してミリング処理すると、粉末同士の kneading (折りたたみ) 効果⁽¹⁰⁾によって、完全には固溶しない金属同士が合金化する場合がある。Fe-Cu 2 元系合金では両金属の融点が大きく異なるため、普通に溶解して凝固させると、図4の(a)に示すように融点の高い鉄が先に凝固して銅を排斥したデンドライト組織となる。また、両金属の粉末を圧粉して銅が溶解する温度で焼結(液相焼結)しても、(b)のように、銅が鉄粉の隙間に流出したあとに大きな流出孔が形成されるといったやっかいな問題が生ずる。アトマイズ法で製造した合金粉も組織の細かさが異なるだけで、形態は(a)に類似のデンドライト組織となり、鉄中に銅を固溶させたり微細に分散させた組織を得ることは極めて困難である。ところがメカニカルアロイング法を用いれば、このような液相分離型の合金系であっても異種金属が完全に固溶し合った合金粉を製造することができる。図5は、25%(以後すべて質量%)の銅粉と鉄粉を混合した粉末、および振動型ボールミルを用いて 360 ks ミリング処理した同混合粉末の X 線回折パターンを示す。ミリング処理した混合粉末では、銅の存在を示す fcc の回折ピークは完全に消失しており、360 ks のミリング処理によってすべての銅が bcc 構造の鉄中に完全に固溶したことを示している。このように過飽和に銅を固溶した合金は熱力学的には非常に不安定であり、加熱すると当然余分の銅を吐出そうとする。吐出される銅の量は過飽

図5 Fe-25%Cu 混合粉末の X 線回折パターン。

和に固溶した銅の量が多いほど多くなるので、粉末を圧粉成形したときの空隙率(約15%)に対応するだけの銅を焼結中に吐出させるように銅の含有量を調整しておけば、HIP やホットプレスなどの後処理なしで空隙のない微細な組織を有する Fe-Cu 焼結合金を得ることもできる⁽¹¹⁾。ここで取り上げた Fe-25%Cu 合金は、銅の融点直上の温度上記の空隙率にはば相当する量の銅が液相として分離することが予想される合金である。図6は、360 ks ミリング処理して作製した Fe-25%Cu 合金粉を 1373 K で焼結して得られたパルク試料の組織を示す。粉末粒子間の空隙は吐出された銅によって完全に埋め尽くされ、密度は相対密度で98%以上に達してい

図4 溶解鋳造法(a), ならびに素粉末混合・液相焼結法(b)で作製した Fe-25%Cu 合金の組織。

図6 Fe-25%Cu ミリング処理粉末の液相焼結体の組織。

る。また、溶出した銅は、粉末内部に存在する結晶粒を分離する働き⁽¹²⁾もしており、微細な組織を形成する上で重要な働きをしている点も見逃せない。

5. メカニカルミリングの硬質鋼製造への応用

メカニカルミリング法を用いれば、互いに固溶しにくい元素同士を合金化したり、あるいは完全には固溶し合わなくとも物理的に均一に混合することができる。イットリアなどの酸化物を金属基地中に分散させた酸化物分散強化合金⁽¹³⁾などはその効果を有効に利用した一例であるが、高温で基地の金属と反応するような物質を用いれば、金属の組織制御に利用したり従来の手法では製造できないような材料を開発することも可能となる。図7は、鉄粉、クロム粉、グラファイトをFe-25%Cr-1.8%C合金組成になるように混合した粉末とこれを長時間ミリング処理して得られた粉末のX線回折パターンを示す。グラファイトの回折ピークは短時間のミリングによってすぐに消失するが、これは主として結晶質のグラファイトが無定形化したことに起因しており、すべてが金属中に固溶したためではない。鉄中に固溶し得る炭素の量はせいぜい0.2%程度⁽¹⁴⁾であり、残りの多くの炭素は無定形のグラファイトのまま金属中に物理的に混合されているものと考えられる。FeとCrはいずれもbcc構造で回折ピークがほとんど同じ位置にあるので、X線回折で合金化挙動を追跡することはできないが、飽和磁化の変化から判断してかなり合金化していることが確認された。図8は、溶解鋳造法(a)ならびにメカニカルミリング粉をホットプレスで固化成形する

図7 種々の時間ミリング処理したFe-25%Cr-1.8%C混合粉のX線回折パターン。

図8 溶解鋳造法(a)ならびにミリング処理粉をホットプレスで固化成形する方法(b)で作製したFe-25%Cr-1.8%C合金の組織。

る方法(b)で作製したFe-25%Cr-1.8%C合金の組織をそれぞれ示している。構成相はどちらも高Crフェライト(α)相と $M_{23}C_6$ 炭化物(約30体積%)である。(a)では炭化物のすべてがデンドライト状 α 相の空隙に存在する共晶組織の中に偏析しており、本合金では状態図上で γ 単相となる温度域が存在しないため、このような粗大で不均一な組織がいったん形成されるとあとの熱処理で均一化を図ることは非常に難しい。一方(b)では、固溶あるいは均一に混合された状態の炭素が加熱中に基地中のCrやFeと反応して炭化物を形成しながらホットプレスにより固化成形されるため、極めて微細な炭化物が α 相基地中に微細に分散した組織が得られる。(b)の試料は、固化成形後873 Kで焼鈍して基地を α 相にしているが、熱処理の条件を変化させれば基地組織を自由に变えることもできる。図9に、種々の焼鈍温度から急冷した試

図9 種々の焼鈍温度から水冷したFe-25%Cr-1.8%C合金の硬度と焼鈍温度の関係。

料の硬さと焼鈍温度の関係を示す。本合金では、焼鈍温度が約 1100 K より高くなると α 相から γ 相への逆変態が起こり、高温域では γ 相中に炭化物が微細分散した組織となっている。炭素の γ 相への固溶限は温度が高くなるにつれて増大するので、焼鈍温度が高いほど残留する炭化物の体積率は小さくなり、同時に γ 相中の固溶炭素濃度は高くなる。1200 K 付近の温度で焼鈍すると、生成した γ 相が冷却中にマルテンサイト (α') に変態するため、HV900 程度の非常に硬い鋼が得られる。また、焼鈍温度をさらに高めると γ 相中の炭素濃度が高くなり過ぎて、冷却中に変態することなく室温でも γ 組織が得られる。基地を γ 相にすると硬さは低下するが、延性が大幅に改善される。図10は、基地を γ 相(a)ならびに α' (b)とした本合金の透過電子顕微鏡組織を示す。(a)では、1 μm 以下の小さな炭化物と 1~2 μm の微細 γ 粒が均一に混在した組織となっている。一方(b)では、 γ 粒の部分が α' に変態した組織となっており、注目すべき点は、個々の旧 γ 粒は数個の同一バリエーションのラスのみで構成されていることである。つまり、 γ 粒が 1~2 μm 程度まで細かくなると、一般的に知られているブロックやバケットなどの階級的な構造⁽¹⁵⁾をとることなく、個々の γ 粒がランダムに単一のバリエーションを選択して変態することで、系全体の変態ひず

みを緩和しているものと推察される。いずれにせよ、このようなメゾスコピックな大きさに微細な組織を有する硬質鋼は、基地組織の種類によって若干特性はことなるものの、実用の同水準の硬度の鋼と比較してより大きな塑性変形能を有していることも確認している。

6. お わ り に

金属粉末のメカニカルミリング処理では、ミリング中に付与される莫大な物理的エネルギーによってナノオーダーの超微細な組織が粉末中に形成されることが最大の特長である。磁気特性などの機能性を目的として粉末のまま使用する用途では、ミリング処理で得られたナノ組織という財産をそのまま有効利用することも可能であるが、形や力学的特性を追及する構造材料の分野でミリング処理粉末を利用しようとするれば、どうしても高温域での固化成形という壁を越えなければならない。固化成形したバルク材でもナノ組織が保持されれば理想的であるが、実際にはある程度の組織の粗大化はやむを得ない。かといって、固化成形体の組織が従来の実用材と同程度の水準にまで粗大化してしまったのではなんの利点もない。すなわち、鉄鋼材料に限らず、ナノ組織を有する前駆体を用いてバルクの金属材料を創製しようとする場合、固化成形過程でのメゾスコピックなレベルでの組織制御が最も重要なポイントとなってくる。本稿では、鉄鋼材料という狭い範疇で、しかもほんのいくつかの応用例を示したに過ぎないが、ナノ組織を有する前駆体の材料からメゾスコピック組織を有する構造材料を創造する研究がさらに活発に展開されることを期待する。

文 献

- (1) R. A. Grange : Trans. ASM, **59**(1966), 26.
- (2) 加根魯和宏, 南 雄介, 白石 隆, 峯岸 功, 小宮善徳, 松下昭義 : 日本鋼管技報, **87**(1980), 51.
- (3) 牧 正志, 田村今男 : 塑性と加工, **25**(1984), 772.
- (4) 高木節雄, 谷本征司, 富村宏紀, 徳永洋一 : 鉄と鋼, **74**(1988), 1058.
- (5) J. S. Benjamin and T. E. Volin : Metall. Trans., **5**(1974), 1929.
- (6) J. S. C. Jang and C. C. Koch : Scr. Metall. Mater., **24**(1990), 1599.
- (7) Y. Kimura and S. Takaki : Mater. Trans. JIM, **36**(1995), 289.
- (8) 木村勇次, 鎌田政智, 高木節雄 : 日本金属学会誌, **57**(1993), 254.
- (9) 金子秀夫, 田中熙巳 : 日本金属学会会報, **7**(1968), 119.
- (10) P. H. Shingu, K. N. Ishihara, K. Uenishi, J. Kuyama, B. Huang and S. Nasu : Solid State Powder Processing, Ed. by A. H. Clauer and J. J. de Barbadillo, TMS, (1990), p. 21.
- (11) 木村勇次, 高木節雄, 後藤秀人 : 日本金属学会誌投稿中.
- (12) W. J. Huppmann and H. Riegger : Inter. J. Powder Metall. Tech., **13**(1977), 243.
- (13) J. B. Kosco and D. A. Koss : Metall. Trans. A, **24A**(1993), 681.
- (14) 田中武雄, 那須三郎, 石原慶一, 新宮秀夫 : 鋳物, **65**(1993), 19.
- (15) 牧 正志, 田村今男 : 鉄と鋼, **67**(1981), 852.

図10 基地をオーステナイト相(a)ならびにマルテンサイト(b)とした Fe-25%Cr-1.8%C 合金の透過電子顕微鏡組織 (C : M_{23}C_6 炭化物)。